

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03014527 A**(43) Date of publication of application: **23.01.91**

(51) Int. Cl.

**C07C 21/06**  
**C07C 17/34**
(21) Application number: **01148063**(22) Date of filing: **09.06.89**(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**
(72) Inventor: **SHIRAKAWA TADAYOSHI**  
**HONDA KUNIHIRO**  
**SHIGA MINORU**  
**HINO TAKIO**

(54) **THERMAL DECOMPOSITION OF**  
**1,2-DICHLOROETHANE**

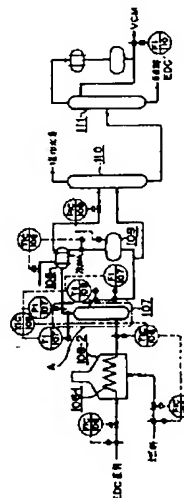
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To control thermal decomposition temperature by calculating thermal decomposing rate from pressure and temperature of column top part of quenching column immediately after thermal decomposing furnace and temperature of refluxing solution returning to the column top part in obtaining vinyl chloride monomer and HCl with decomposing the subject substance.

**CONSTITUTION:** 1,2-dichloroethane (EDC) is supplied to thermal decomposing reaction tube 106-1 in thermal decomposing furnace 106-2 and a part of the EDC is thermally decomposed, then vinyl chloride monomer (VCM), HCl and undecomposed EDC are sent to quenching column 107. A part of distillate at column top is condensed by condenser 108 and stored in tank 109, then uncondensed gas is sent to hydrochloric acid column 110. A part of condensed solution in the tank is refluxed to the quenching column and residual part is introduced to the hydrochloric acid column. Then HCl is recovered from the column top, thus VCM and EDC are sent to the vinyl chloride column 11 from bottom of the hydrochloric acid column. Thermal decomposing rate of EDC is calculated by pressure gauge PI 107 and thermometer TI 107 at the column top of the quenching

column and thermometer of refluxing solution TI 109 or flow meter of refluxing solution FI 107. Then thermal decomposing temperature is changed in referring to difference with desired thermal decomposing rate, thus thermal decomposing rate is controlled.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio



L1 ANSWER 4 OF 5 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 1991-067940 [10] WPIDS  
 ED 20050630  
 DNC C1991-028689 [21]  
 TI Heat decomposition of 1,2-dichloroethane for vinyl chloride monomer -  
 including control of decomposition by rapid and continuous calculation of  
 decomposition rate  
 DC A41; E16; E36  
 IN HINO T; HONDA K; SHIGA M; SHIRAKAWA T  
 PA (KANF-C) KANEGAFUCHI CHEM KK  
 CYC 1  
 PI JP 03014527 A 19910123 (199110)\* JA <--  
 JP 07098763 B2 19951025 (199547) JA 8[0]  
 ADT JP 03014527 A JP 1989-148063 19890609; JP 07098763 B2 JP  
 1989-148063 19890609  
 FDT JP 07098763 B2 Based on JP 03014527 A  
 PRAI JP 1989-148063 19890609  
 IC ICM C07C021-06  
 IPCR C07C0017-00 [I,C]; C07C0017-25 [I,A]; C07C0021-00 [I,C]; C07C0021-06 [I,A]  
 AB JP 03014527 A UPAB: 20050630  
 Heat decompsn. of 1,2-dichloroethane to produce vinyl chloride monomer and  
 hydrogen chloride includes quenching of decompsn. prod. containing unchanged  
 1,2-dichloroethane in quenching tower behind the heat decompsn. furnace.  
 Method comprises calculating heat decompsn. rate based on material balance  
 and heat balance around the quenching tower and vapour-liquid equilibrium  
 relationship on the tower top, by using 3 found values - tower top temperature,  
 tower top pressure, and temperature of reflux liquid (a part of condensed liquid  
 of gas distilling out from the tower) and controlling heat decompsn. rate of  
 1,2-dichloroethane, based on deviation of calculated heat decompsn. rate  
 and desired one, by changing heat decompsn. temperature  
 ADVANTAGE - Heat decompsn. rate of little time lag can be calculated  
 and desired rate can be kept maintained by controlling heat decompsn.  
 temperature based on deviation of the calculated rate and desired one. @(10pp  
 Dwg.No.0/0)  
 ABEQ (0002)  
 JP 95098763 B2 UPAB 20050630  
 Heat decompsn. of 1,2-dichloroethane to produce vinyl chloride monomer and  
 hydrogen chloride includes quenching of decompsn. prod. contg. unchanged  
 1,2-dichloroethane in quenching tower behind the heat decompsn. furnace.  
 Method comprises calculating heat decompsn. rate based on material balance  
 and heat balance around the quenching tower and vapour-liq. equilibrium  
 relationship on the tower top, by using 3 found values - tower top temp.,  
 tower top pressure, and temp. of reflux liq. (a part of condensed liq. of  
 gas distilling out from the tower) and controlling heat decompsn. rate  
 and desired one, by changing heat decompsn. temp.  
 ADVANTAGE - Heat decompsn. rate of little time lag can be calculated  
 and desired rate can be kept maintained by controlling heat decompsn.  
 temp. based on deviation of the calculated rate and desired one. @(10pp  
 Dwg.No.0/0)  
 IT UPIT 20050630  
 29-USE; 621-PRD; 9-PRD  
 FS CPI  
 PLC UPA 20050630

Résultat de la recherche

26/02/2008

KS: 0209 0229 0764 2184 2189 2206  
FG: \*001\* 014 03- 061 062 063 238 343 360 58- 723  
CMC UPB 20050630  
DRN: 0338-P 0811-U 1704-P  
DCR: 29-U 621-P 9-P  
M3 \*01\* H6 H602 H682 H7 H713 H721 M210 M212 M250 M281 M320 M416 M424  
M720 N224 N225 N313 Q110 M903 M904 M910  
DCN: R00338-P  
DCR: 621-P

L2 ANSWER 4 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN

AN 1991:186311 CAPLUS

DN 114:186311

TI Controlled thermal decomposition of 1,2-dichloroethane to vinyl chloride and hydrogen chloride

IN Shirakawa, Tadayoshi; Honda, Kunihiro; Shiga, Minoru; Hino, Takio

PA Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 03014527	A	19910123	JP 1989-148063	19890609 <--
	JP 07098763	B	19951025		
PRAI	JP 1989-148063		19890609		

AB The process is carried out with a thermal decomposition furnace and immediate rapid cooling tower, wherein measured values of tower head temperature, head pressure, and reflux liquid (condensed effluent gas) temperature, based on the material thermal balance around the cooling tower and gas-liquid equilibrium at tower head, are used to calculate the degree of decomposition of  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  and, based on the difference between calculated and desired degree of decomposition, to adjust the decomposition temperature to control the degree of decompose To a furnace at  $475^\circ$  was fed 53 ton/h  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  containing 500 ppm  $\text{CCl}_4$  with the degree of decomposition stabilized at 55%. After several hours, the thermal decomposition fluctuated at  $55 \pm 0.5\%$ . When the  $\text{CCl}_4$  content increased to 1500 ppm, the thermal decomposition temperature was shifted to  $471^\circ\text{C}$  by the automatic apparatus to cause the degree of decomposition to increase momentarily to 56% and return to 55% after 1 h. There were no changes in fuel supply and 1,3-butadiene content in vinyl chloride.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-014527

(43)Date of publication of application : 23.01.1991

(51)Int.Cl.

C07C 21/06

C07C 17/34

(21)Application number : 01-148063

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1989

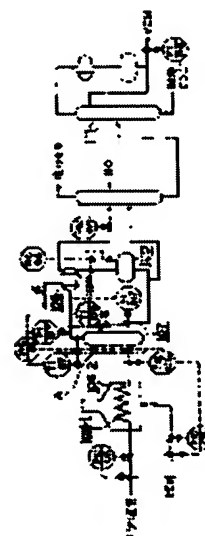
(72)Inventor : SHIRAKAWA TADAYOSHI  
HONDA KUNIHIRO  
SHIGA MINORU  
HINO TAKIO

## (54) THERMAL DECOMPOSITION OF 1,2-DICHLOROETHANE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To control thermal decomposition temperature by calculating thermal decomposing rate from pressure and temperature of column top part of quenching column immediately after thermal decomposing furnace and temperature of refluxing solution returning to the column top part in obtaining vinyl chloride monomer and HCl with decomposing the subject substance.

CONSTITUTION: 1,2-dichloroethane (EDC) is supplied to thermal decomposing reaction tube 106-1 in thermal decomposing furnace 106-2 and a part of the EDC is thermally decomposed, then vinyl chloride monomer (VCM), HCl and undecomposed EDC are sent to quenching column 107. A part of distillate at column top is condensed by condenser 108 and stored in tank 109, then uncondensed gas is sent to hydrochloric acid column 110. A part of condensed solution in the tank is refluxed to the quenching column and residual part is introduced to the hydrochloric acid column. Then HCl is recovered from the column top, thus VCM and EDC are sent to the vinyl chloride column 11 from bottom of the hydrochloric acid column. Thermal decomposing rate of EDC is calculated by pressure gauge PI 107 and thermometer TI 107 at the column top of the quenching column and thermometer of refluxing solution TI 109 or flow meter of refluxing solution FI 107. Then thermal decomposing temperature is changed in referring to difference with desired thermal decomposing rate, thus thermal decomposing rate is controlled.



⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-14527

⑮ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成3年(1991)1月23日

C 07 C 21/06  
17/34

8619-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑰ 発明の名称 1, 2-ジクロロエタンの熱分解方法

⑱ 特 願 平1-148063

⑲ 出 願 平1(1989)6月9日

⑳ 発 明 者	白 川 忠 義	兵庫県加古川市加古川町中津35番地の5
㉑ 発 明 者	本 田 國 宏	兵庫県高砂市西畑1丁目6番5号
㉒ 発 明 者	志 賀 稔	兵庫県姫路市新在家本町2丁目5番8号
㉓ 発 明 者	日 野 太 紀 夫	兵庫県高砂市曾根町2857-10
㉔ 出 願 人	鐘淵化学工業株式会社	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
㉕ 代 理 人	弁理士 青 山 葆	外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

1, 2-ジクロロエタンの熱分解方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 1, 2-ジクロロエタンを熱分解炉で熱分解して未分解1, 2-ジクロロエタンを含む分解生成物を熱分解炉直後に位置する急冷塔にて急冷する塩化ビニルモノマーおよび塩化水素の製造方法において、

急冷塔のまわりの物質収支および熱収支ならびに急冷塔の塔頂部における気液平衡関係に基づいて、急冷塔の塔頂温度および塔頂圧力ならびに急冷塔の留出ガスの凝縮液の一部分であって急冷塔に戻す還流液の温度の3つの実測値を使用して1, 2-ジクロロエタンの熱分解率を算出し、算出した熱分解率と所望の熱分解率との偏差に基づいて熱分解温度を変更することにより1, 2-ジクロロエタンの熱分解率を制御することを特徴とする1, 2-ジクロロエタンの熱分解方法。

2. 還流液の温度に代えて還流量の実測値を使

用することを特徴とする請求項1記載の1, 2-ジクロロエタンの熱分解方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、1, 2-ジクロロエタン(以下、EDCと省略する)の熱分解方法に関する。より詳しくは、EDCを熱分解して、塩化ビニルモノマー(以下、VCMと省略する)および塩化水素を製造するに際し、EDCの熱分解率を迅速かつ連続的に算出し、この値を用いて安定的にEDCの熱分解を制御する方法に関する。

[従来の技術]

従来、VCMの製造法として、精製した液状のEDCを蒸発器で蒸発させ、この蒸気を熱分解炉に導いて470～530℃の温度でEDCを熱分解する方法が知られている。このプロセスのフローシートを第2図に示す。

熱分解炉(206-2)の熱分解反応管(206-1)から流出する高温の分解ガスには、分解で得られたVCMおよび塩化水素ならびに未分解の

EDCが含まれるが、通常は急冷塔(207)で分解ガスが有する多量の熱を除去した後、塩酸塔(210)で塩化水素を、塩ビ塔(211)でVCMおよび未分解EDCを分離、回収する。

急冷塔における除熱は、急冷塔の出口に設けた凝縮器(208)で冷却水により系外へ熱を排出する方法によるが、分解ガス中の比較的凝縮し易い主としてEDCおよびVCMの一部はこの除熱の際に液状となる。この液の一部を還流液としてタンク(209)から急冷塔へ戻し、その残部は凝縮しない塩化水素およびVCMと共に後工程の塩酸塔へ送る。一般に、熱分解炉へ導入したEDCの熱分解率は、最終的に塩ビ塔から得られるVCMの品質および熱分解反応管内に生成する強固なコークス量等との関連で決定する。

工業的にVCM生産量の増大および熱分解に要するエネルギー効率の向上を図るために高い熱分解率で操業する試みがなされるが、熱分解率を高めることにより、VCMを重合する際に問題となるブタジエンやメチルクロライドなどの分解副反

一方、クロロブレン、含酸素塩素化炭化水素などは逆の作用を有して熱分解反応を抑制するので、これら不純物の含量の増加により熱分解率は低下する。

熱分解炉に供給するEDCは、予め前処理工程で精製するが、その純度は通常99～99.7%であり、不純物の濃度も変動する。熱分解反応温度により熱分解率を制御するが、実際には熱分解反応温度のほかに上述のような条件も加わり熱分解率の所定値に対して2～3%程度変動するので所望する高い熱分解率で常時安定的に運転することは難しいのが実状である。

熱分解率は、一般に熱分解炉に供給したEDC量に対する塩ビ塔から最終的に回収されたVCM量によって算出される。従って、双方の計量値の間には工程の位置の違いによる時間差、いわゆる時間遅れが2～3時間存在し、熱分解炉へ供給するEDCの品質と分解炉の運転条件との関係を迅速に把握することができないので、安定した熱分解率を保持するのは困難である。

応によるVCM中の不純物の生成量が増加し、得られるVCMの品質が低下するという問題が生じる。更に、熱分解反応管内でのコークスの生成が促進されて圧力損失が次第に増大し、熱分解炉の運転を比較的短い期間で停止してコークス除去を行う必要が生じ、そのため直接的、間接的な製造費用の増加と熱分解炉の安定運転期間の短縮を余儀なくされることとなる。熱分解率を可能な限り高く保持することが望ましいにも拘わらず、このような問題点があること、また熱分解率は通常比較的大幅に変動し易いことも考慮して、実際の運転では50～60%の熱分解率、最も一般的には53～56%の熱分解率が採用されている。

EDCの熱分解率は、通常、熱分解炉における熱分解反応温度によって制御されるが、熱分解炉に供給するEDCの純度、即ち、含有する不純物によって影響を受けることが知られている。例えば、四塩化炭素はEDCの熱分解反応を促進する作用を有し、熱分解反応温度が一定の場合、四塩化炭素含量が増えるに従い熱分解率は高くなる。

このような問題点を解決する方法の1つに、熱分解炉へ供給するEDCの純度すなわち不純物の組成及び量をできるだけ一定にする方法も提案されているが、前工程における運転操作が煩雑で、またエネルギーコストも増大することになるので実用的でない。

一方、熱分解率の算出方法として、熱分解炉を出る分解ガスを分析測定する時間遅れの生じない方法なども知られているが、分解ガスが高温であり、また多量の塩化水素を含む点などから連続的なサンプリングおよび分析が困難であるので実際的でない。

[発明が解決しようとする課題]

上述のような熱分解率を高めることによりVCM中の不純物の増加および熱分解反応管内のコッキング促進などを避けなければならないという制約下ならびに熱分解炉へ供給したEDCの品質および熱分解炉の運転条件により熱分解率が容易に変動するという条件下に可能な限り高い熱分解率で安定してEDCを熱分解するために、熱分解率

を迅速かつ精度良く算出し、その結果をフィードバックすることによって熱分解温度を制御する方法を見出すことが強く望まれた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上述のような従来技術の問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、後工程の塩ビ塔から回収されるVCM量を用いることなく、熱分解炉直後の急冷塔の塔頂部の圧力および温度の実測値ならびに塔頂部に戻す還流液の温度または流量の実測値から、容易にかつ精度良く熱分解率を算出できることを見出し、その結果、安定した高い熱分解率でEDCを熱分解できることを見出した。

即ち、本発明は、EDCを熱分解炉で熱分解してVCM、塩化水素および未分解EDCなどを含む分解生成物を熱分解炉直後に位置する急冷塔にて急冷するEDCの熱分解方法において、急冷塔のまわりの物質収支および熱収支ならびに急冷塔の塔頂部における気液平衡関係に基づいて、急冷塔の塔頂温度および塔頂圧力ならびに急冷塔の留

ガス量およびタンクから戻される還流量の和は、急冷塔の塔頂から留出するガスの量に等しい。

同様に、熱収支においては、急冷塔に供給される分解ガスのエンタルピーおよびタンクから戻される還流液のエンタルピーの和は、急冷塔の塔頂から留出するガスのエンタルピーに等しい。

このような物質収支および熱収支が各成分、即ち、VCM、EDCおよび塩化水素について成り立つ。従って、以下の6つの独立した等式が得られる。

(物質収支)

$$V1 + V2 = V3 \quad (1)$$

$$H1 + H2 = H3 \quad (2)$$

$$E1 + E2 = E3 \quad (3)$$

〔式中、VはVCMの流量、Hは塩化水素の流量、EはEDCの流量であり、数字の1は急冷塔に供給される分解ガス、2は還流液、3は留出するガスを意味する。〕

急冷塔に供給される分解ガスの流量は、分解炉の熱分解率(X)により一義的に定まる。従って、

出ガスの凝縮液の一部分であって急冷塔に戻す還流液の温度または還流量の3つの実測値を使用してEDCの熱分解率を算出し、算出した熱分解率と所望の熱分解率との偏差に基づいて熱分解温度を変更することによりEDCの熱分解率を制御することを特徴とするEDCの熱分解方法を提供する。本発明において、熱分解率の算出にあたり使用する圧力、温度および流量の実測は、工業的に一般に用いられる計測機器および方法によればよい。EDCを熱分解してVCMおよび塩化水素を製造するプロセスのフローシートである第1図によって、本発明においてEDCの熱分解率を算出し制御する方法を詳細に説明する。

最初に、EDCの熱分解率を算出する。

いま、熱分解炉からの分解ガスを急冷する急冷塔および急冷した液を溜めるタンクが定常状態で操作されている状態を想定して急冷塔のまわり(第1図の一点鎖線で囲む部分A)における物質収支および熱収支を考える。

物質収支においては、急冷塔に供給される分解

式(1)~(3)は、熱分解率(X)、還流液および急冷塔塔頂から留出するガスの各成分の流量(V2、H2、E2、V3、H3およびE3)の関数となる。

(熱収支)

$$Q(V1) + Q(V2) = Q(V3) \quad (4)$$

$$Q(H1) + Q(H2) = Q(H3) \quad (5)$$

$$Q(E1) + Q(E2) = Q(E3) \quad (6)$$

〔式中、Qは括弧内の成分のエンタルピーを意味する。〕

各成分の比熱については、適当な温度の関数の近似式を適用すると、式(4)~(6)は、急冷塔に供給される分解ガスの温度(T1)、還流液温度(T2)、急冷塔塔頂温度(T3)および各成分の流量(V2、H2、E2、V3、H3およびE3)ならびに熱分解率(X)の関数となる。

更に、急冷塔の塔頂では、気液平衡関係が成立している。即ち、塔頂から留出するガスは、塔頂温度(T3)および塔頂圧力(Po)の下、急冷塔の塔頂部に存在する液相と平衡状態にある。



EDC、塩化水素およびVCMの3成分系の気液平衡関係については、ラ・ウールの法則を適用でき、また、分圧の法則および理想気体の法則を適用しても工業的には問題がないことが判っている。更に、各成分の飽和蒸気圧は、一般に温度の関数として与えられるので、平衡比K(気相中のモル分率/液相中のモル分率)を塔頂温度(T3)のみの関数として表現できる。

いま、留出ガス中の各成分(VCM、塩化水素およびEDC)のモル分率をVM3、HM3およびEM3とし、急冷塔塔頂部の液相のモル分率をVLM、HLMおよびELMとすると、

$$K(V) = P(V)/P_o = VM3/VLM \quad (7)$$

$$K(H) = P(H)/P_o = HM3/HLM \quad (8)$$

$$K(E) = P(E)/P_o = EM3/ELM \quad (9)$$

[式中、Kは括弧内の成分の平衡比(気相中のモル分率/液相中のモル分率)、Pは括弧内の成分の飽和蒸気圧(塔頂温度T3の関数)である。]

の3つの独立した式が得られる。留出ガス中の各成分のモル分率は、流量(V3、H3およびE3)

る。

本発明では、これらの変数の内、工業的プラントにおいて精度の高いデータとして容易に得られるものを選択するのが好ましく、例えば温度、圧力または流量を選択する。特に好ましい態様では、温度および圧力を選択する。即ち、急冷塔に供給される分解ガスの温度(T1)、急冷塔への還流液の温度(T2)および急冷塔塔頂部からの留出ガスの温度(T3)ならびに塔頂圧力(Po)である。

従って、本発明の最も好ましい態様では、EDCの熱分解率(X)は、温度(T1、T2およびT3)および塔頂圧力(Po)の関数となる。即ち、

$$X = f_n(T1, T2, T3, P_o)$$

[式中、fnは関数を意味する。]

従って、上記温度および圧力の実測値があれば、熱分解率を算出できることになる。

本発明の好ましい態様のひとは、分解ガスの温度(T1)を平均的な値に固定しておくことで、この場合、他の温度(T2およびT3)ならびに圧力(Po)の実測値から熱分解率を算出できる。即

から算出できるので、式(7)~(9)は、留出ガスの各成分の流量(V3、H3およびE3)、塔頂温度(T3)、塔頂圧力(Po)および塔頂部の液相の各成分のモル分率(VLM、HLMおよびELM)の関数となる。更に、

$$VLM + HLM + ELM = 1 \quad (10)$$

である。

以上をまとめると、急冷塔のまわりの物質収支および熱収支ならびに塔頂部分の気液平衡関係から独立した10の式(1)~(10)が得られる。これらの式中の変数は、熱分解率(X)、急冷塔に供給される分解ガスの温度(T1)、還流液の各成分の流量(V2、H2およびE2)および温度(T2)、急冷塔から留出するガスの各成分の流量(V3、H3およびE3)および温度(T3)、急冷塔塔頂圧力(Po)ならびに急冷塔塔頂部の液相のモル分率(VLM、HLMおよびELM)であり、全部で変数は14である。

従って、これらの変数の内のいずれかの5つ(1つは目的とする熱分解率(X))を含む式が得られ

ち、

$$X = f_n'(T2, T3, P_o)$$

[式中、fn'は関数を意味する。]

そこで、予め、想定される塔頂温度(T3)および還流液温度(T2)ならびに塔頂圧力(Po)に対して熱分解率(X)を計算しておく、第3図に示すようなチャートが得られる(分解ガスの温度(T1)を480℃、塔頂圧力(Po)を9.7atmで計算)。そして、このチャートに基づいて、逆に、塔頂温度(T3)および塔頂圧力(Po)ならびに還流液温度(T2)の実測値から熱分解率を求めることができる。

第3図から明らかなように、熱分解率(X)を直線で近似することができる。即ち、熱分解率は、一般式:

$$X = [A] \cdot [B] + C$$

[式中、[A]はEDCの圧力に対する飽和温度と急冷塔塔頂温度との差、[B]は急冷塔塔頂温度と熱分解率の関係における急冷塔還流液の各温度における直線の勾配、Cは定数である。]

により、工業的には十分に満足すべき精度をもって即時に算出できる。

上述の態様は最も簡単に熱分解率を算出できる態様であるが、気液平衡関係にラ・ウールの法則を適用しないで実測データを適用したり、比熱や蒸気圧などについても実測データを使用し、数値計算することにより更に精度の高い熱分解率を算出することも可能である。

また、本発明の別の態様では、急冷塔に戻す還流液の温度の代わりに、還流量( $R = V_2 + H_2 + E_2$ )の実測値を使用して熱分解率(X)を算出することも可能である。即ち、

$$X = f_{n''}(T_2, T_3, R)$$

[式中、 $f_{n''}$ は関数を意味する。]

工業的に通常使用される流量計は温度計より一般的に精度がやや劣るので、上述のように還流液の温度の実測値を使用するのが最も好ましい。しかしながら、算出すべき熱分解率の要求される精度により、あるいは精度のより良い流量計を使用する場合では、還流液の温度に代えて還流量の実

積分時間については、プロセスの操作変数に関する動特性解析、熱分解反応解析などにより得られる反応温度と熱分解率との相関関係および実装置から得られる応答特性により決定することができる。このようにして算出された熱分解温度の変更量をもって新たに熱分解温度を設定する。

本発明の実施態様としては、上述の熱分解率の算出および新たな熱分解温度の決定を、熱分解率を算出して指示するとともに、算出値と所定熱分解率との差から新たな熱分解温度を算出して出力する熱分解率指示調節計(XIC106)により自動的に行い、この調節計からの出力信号が熱分解温度指示調節計(TIC106)の熱分解温度設定値を新たな熱分解温度に自動的に変更することが最も好ましい。

実際の熱分解温度の変更は、熱分解炉に供給される燃料の量を変えることにより行うのが特に好ましいので、熱分解温度指示調節計(TIC106)と燃料供給量指示調節計(FIC106)とを連動させることにより新たな熱分解温度に変更

測値を使用することも可能である。この態様においても、先に説明したように数値計算することにより更に精度の高い熱分解率を算出できる。

熱分解率は基本的には上述のように第3図のチャートから求めることができるが、工業的にはコンピュータによる数値計算により容易かつ迅速に算出することが可能である。

次に、上述のようにして算出された熱分解率と所望の熱分解率との偏差から、偏差を無くすべき新たなEDCの熱分解温度を決定する。

この決定は、例えば比例制御、積分制御もしくは微分制御またはこれらの適当な組み合わせにより行うことができるが、本発明においては、式：

$$Y = -K_p[Z + (1/T)\int Z dt]$$

[式中、Yは熱分解温度変更量、 $K_p$ は比例ゲイン、Zは熱分解率の偏差信号、Tは積分時間、tは時間である。]

に基づいて行う。

即ち、熱分解率の偏差信号から熱分解温度の変更量を求めることにより行う。比例ゲインおよび

するのが好適である。

熱分解温度としては、プラントの運転監視上選ばれる任意の位置における温度を使用できる。例えば、熱分解反応管の出口付近でも中央付近の温度であってもよい。

本発明では、熱分解炉直後の急冷塔において熱分解率を算出でき、熱分解炉に供給されるEDCの品質や熱分解炉の運転条件などにより変化する熱分解率の変動を迅速かつ高精度に、また連続的に算出できる。そのため熱分解率が所定の値と異なっている場合、自動的に熱分解温度を変更して迅速に熱分解率を修正することができる。

添付図面を参照して、本発明の方法を更に詳細に説明する。

第1図に本発明のEDCの熱分解方法を適用したVCMの製造プロセスの一具体例を示す。

EDCは、熱分解炉(106-2)の熱分解反応管(106-1)に供給され、一部熱分解されてVCMおよび塩化水素となり、未分解EDCと共に急冷塔(107)で急冷される。急冷されたまたこ

の分解生成物および未分解EDCは、急冷塔の塔頂より留出してその一部が凝縮器(108)で凝縮してタンク(109)に溜る。一方、塩化水素およびVCMを主成分とする未凝縮ガスは塩酸塔(110)に全量供給される。タンク中の凝縮液は一部急冷塔に還流され、残部は塩酸塔に供給される。

塩酸塔の塔頂から塩化水素が回収され、塔底から抜き取られたVCMおよびEDCは塩ビ塔(111)に送られる。

本プロセスにおいて、凝縮器の出口圧力は塩酸塔へ供給する未凝縮ガスの流量をタンク気相圧力指示調節計(PIC109)により調節することにより、また凝縮器の出口温度は凝縮器に供給する冷却水量を凝縮液温度指示調節計(TIC108)により調節することにより制御される。

また、このプロセスでは、EDC熱分解率(X)は、急冷塔塔頂圧力指示計(PIC107)および急冷塔塔頂温度指示計(TIC107)ならびに急冷塔還流液温度指示計(TIC109)または急冷塔還流液量指示計(FIC107)の指示値から熱分解率指

％で安定させた後、熱分解率指示調節計(XIC106)および熱分解温度指示調節計(TIC106)を自動制御とした。その後数時間、熱分解率は $55 \pm 0.5\%$ 程度で推移した。

次に、EDC中の四塩化炭素濃度を500ppmから1500ppmに増加させたところ、熱分解温度の設定値が約4℃(475℃から471℃)下方に自動的に変更され、熱分解率は一時的に56%に上昇したが、約1時間後には55%に戻った。このとき、燃料供給量およびVCM中の1,3-ブタジエン濃度の変動は僅かであった。

#### 比較例1

第2図に示すように、塩ビ蒸留塔(211)で分離されるVCM量(FIC210)および供給するEDC量(FIC205)の実測値を用いて従来法によりEDCの熱分解率を算出するように計装機器を組み込んだEDC熱分解プロセスにおいて、実施例1と同様の条件で熱分解温度(TIC206)を475℃に設定し、熱分解率を55%で安定させた。

示調節計(XIC106)により算出され、熱分解温度指示調節計(TIC106)に入力される。

#### 【効果】

本発明のEDCの熱分解方法によれば、時間遅れの少ないEDCの熱分解率を算出でき、この値と所望の熱分解率との偏差に基づいて熱分解温度を制御することにより、所望の熱分解率を安定に保持でき、また変動が生じた場合であっても短時間に所望の熱分解率に戻すことが可能となる。

その結果、EDCの熱分解に要する燃料の消費効率の大幅な向上、VCM品質の安定化、更に熱分解反応管のコーキング進行の抑制が図れる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

本発明のEDCの熱分解方法に必要な計装機器を組み込んだ第1図に示すVCM製造プロセスにおいて、熱分解炉に四塩化炭素濃度が500ppmのEDCを53t/hr供給して、熱分解温度(TIC106)を475℃に設定し、熱分解率を55

その後、数時間の運転において、所定の熱分解率に対して1%を超える変動が生じた際、通常の方法によって熱分解温度を変更し熱分解率の変動を抑制しようと試みたが、熱分解率は55%の所定値に対し2%の変動で推移した。

次にEDC中の四塩化炭素濃度を500ppmから1500ppmに増加させたところ、熱分解率は約3%急上昇した。そこで熱分解温度の設定値を徐々に変更し、最終的に471℃にすることによって熱分解率を所定の値に戻した。この際、熱分解炉に供給するEDCおよび塩ビ塔から分離、回収するVCM量より熱分解率を算定しながら操作し、熱分解率を55%に戻し安定化させるために約5時間を要した。

この間、燃料供給量は990kg/hrから1150kg/hrと大きく変動し、また4.0ppm前後であったVCM中の1,3-ブタジエン濃度が一時的に5.5ppmに増加した。

実施例1および比較例1の結果を第1表および第4図に示す。

第1表

	実施例1	比較例1
E D C 供給量	53t/hr	53t/hr
四塩化炭素濃度	500→1500ppm	500→1500ppm
燃料供給量(範囲)	995~1100kg/hr	990~1150kg/hr
熱分解率(範囲)	54.5%~56%	53.5%~58%
1,3-ブタジエン濃度(範囲)	4±0.2ppm	3.7~5.5ppm

実施例2

実施例1と同様に本発明の方法を採用したプロセスにおいて、熱分解温度を478℃に設定して熱分解率を58%に安定させた後、熱分解率指示調節計(X I C 1 0 6)および熱分解温度指示調節計(T I C 1 0 6)を自動制御とし、E D C 供給量を48t/hrから53t/hrに増加させた。

熱分解率は一時的に56%に下がったが、約1時間後、熱分解温度の設定値が478℃から482℃に自動的に変更され、熱分解率は58%に戻った。

この間、燃料供給量は、1000kg/hrから1

hrに増加したが、その間変動も大きく、安定化させるまで約6時間を要した。

実施例2および比較例2の結果を第2表および第5図に示す。

第2表

	実施例2	比較例2
E D C 供給量	48→53t/hr	48→53t/hr
四塩化炭素濃度	750ppm	750ppm
燃料供給量(範囲)	1000~1100/hr	970~1120kg/hr
熱分解率(範囲)	56%~58.5%	54%~59.5%
1,3-ブタジエン濃度(範囲)	4.8±0.3ppm	3.9~5.8ppm

実施例3

実施例1および2と同様に本発明の方法を採用したプロセスにおいて、E D C 供給量53t/hr、熱分解率58%の条件下での熱分解反応管内のコークス生成状況を観るため、熱分解反応管のコークス除去を行った後、約3ヶ月間に亘り熱分解反応管の圧力損失を測定した。

1ヶ月を経過した後の圧力損失は1.8kg/cm<sup>2</sup>

100kg/hrに一時的に増加したが、その後の変動は僅かであった。また、V C M中の1,3-ブタジエン濃度の変動も僅かであった。

比較例2

比較例1と同様に従来方法を採用したプロセスにおいて、熱分解温度を58%で安定させた後、E D C 供給量を48t/hrから53t/hrに増加させた。

熱分解温度が一時的に478℃から474℃に下がったが、従来の熱分解温度制御方法により約1時間後、熱分解温度は自動的に478℃に戻った。

しかしながら、熱分解率が58%から54%に下がったため、熱分解温度の設定値を手動操作により徐々に高め最終的に483℃に変更することによって熱分解率を58%に戻した。

この間、比較例1と同様の方法で熱分解率を算出しながら所定の値に戻し安定化させるまでに約6時間を要した。なお、燃料供給量は実施例2と同様に1000kg/hrから最終的に1100kg/hr

であったが、更に1ヶ月後では2.05kg/cm<sup>2</sup>、2ヶ月後では2.3kg/cm<sup>2</sup>、3ヶ月後では2.55kg/cm<sup>2</sup>となった。

2ヶ月間における平均上昇率は0.0083kg/cm<sup>2</sup>・日であった。

比較例3

比較例1および2と同様に従来方法を採用したプロセスにおいて、E D C 供給量53t/hr、熱分解率56%の条件下での熱分解反応管の圧力損失を測定した。

コークス除去を行った後運転を開始し、実施例3と同様に1ヶ月を経過した時圧力損失は1.75kg/cm<sup>2</sup>であったが、更に1ヶ月後では2.1kg/cm<sup>2</sup>、2ヶ月後では2.35kg/cm<sup>2</sup>となった。

2ヶ月間における平均上昇率は0.01kg/cm<sup>2</sup>・日であった。

次に、熱分解率を58%まで上げて1ヶ月稼働させたところ圧力損失は2.35kg/cm<sup>2</sup>から2.71kg/cm<sup>2</sup>となった。この1ヶ月における平均上昇率は0.012kg/cm<sup>2</sup>・日であった。

実施例3および比較例3の条件および結果を第3表および第6図に示す。

第3表

	実施例3	比較例3
EDC供給量	53t/hr	53t/hr
熱分解率	58% (3箇月)	58% (2箇月) ↓ 58% (1箇月)

## 4. 図面の簡単な説明

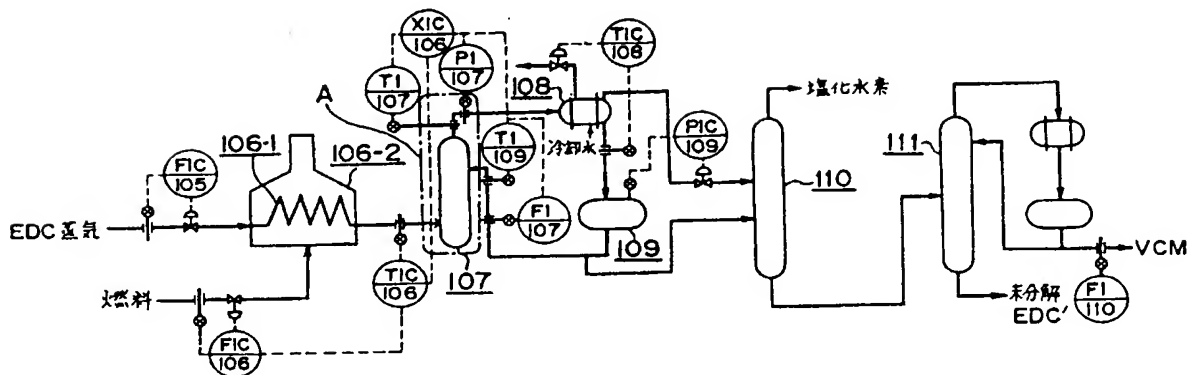
第1図は本発明のEDC熱分解方法を適用したVCM製造プロセスのフローシート、第2図は従来のEDC熱分解方法を適用したVCM製造プロセスのフローシート、第3図は熱分解率、急冷塔塔頂温度および還流液温度の関係を示すチャート、第4図～第6図は実施例および比較例の結果を示すグラフである。

- 106-1…熱分解反応管、
- 106-2…熱分解炉、107…急冷塔、
- 108…凝縮器、109…タンク、
- 110…塩酸塔、111…塩ビ塔、
- 206-1…熱分解反応管、

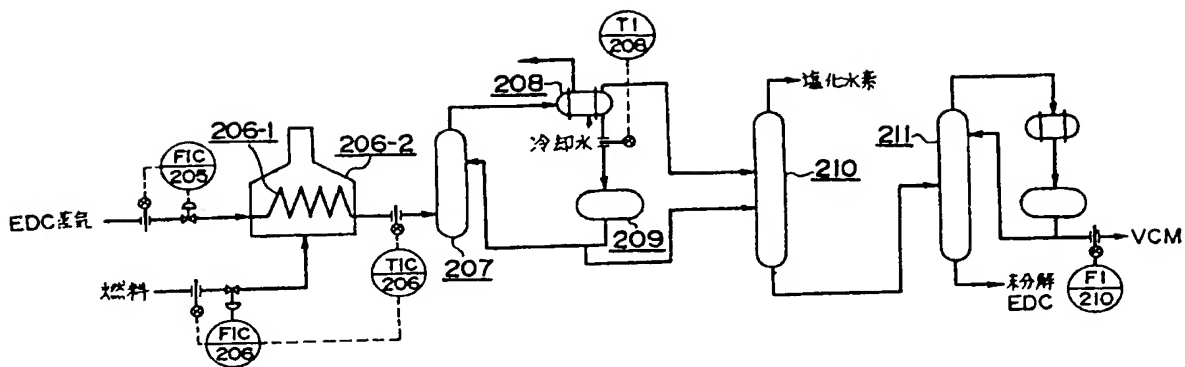
- 206-2…熱分解炉、207…急冷塔、
- 208…凝縮器、209…タンク、
- 210…塩酸塔、211…塩ビ塔、
- FIC105…EDC供給流量指示調節計、
- FIC106…燃料供給量指示調節計、
- PI107…急冷塔塔頂圧力指示計、
- TIC106…熱分解温度指示調節計、
- FI107…急冷塔還流液流量指示計、
- TI107…急冷塔塔頂温度指示計、
- XIC106…熱分解率指示調節計、
- TIC108…凝縮液温度指示調節計、
- TI109…急冷塔還流液温度指示計、
- PIC109…タンク気相圧力指示調節計、
- FI110…VCM製品流量指示計、
- FIC205…EDC供給流量指示調節計、
- FIC206…燃料供給量指示調節計、
- TIC206…熱分解温度指示調節計、
- TI208…凝縮液温度指示計、
- FI210…VCM製品流量指示計。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社  
代理人 弁理士 青山 藤 ほか1名

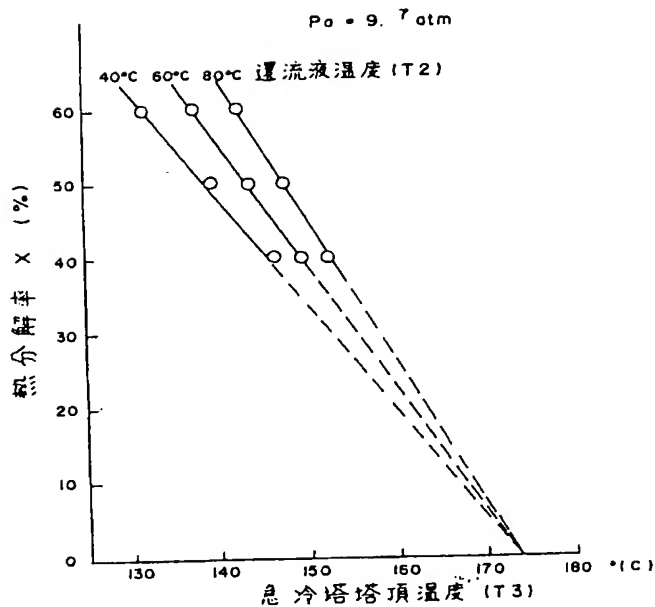
第1図



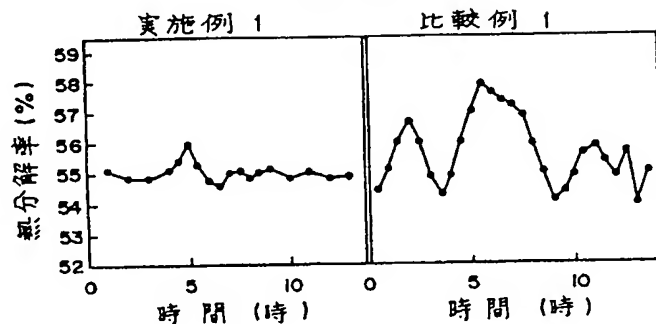
第2図



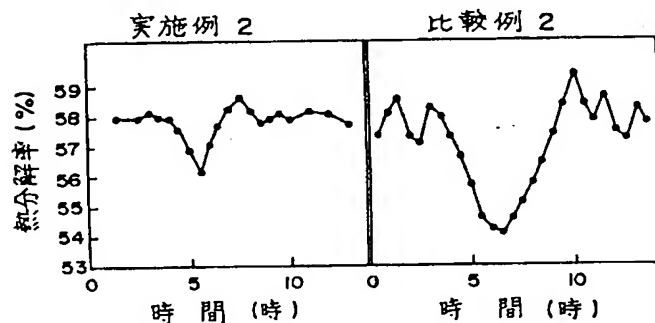
第3図



第4図



第5図



平成 1 年 7 月 14 日

特許庁長官殿

適

1. 事件の表示

平成 1 年 特許願 第 148063 号

2. 発明の名称

1. 2-ジクロロエタンの熱分解方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (094) 鍾淵化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
ツイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 井理士 (6214) 青 山 茲



5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第18頁第20行から第19頁第1行、  
「またこの」を削除。

方式  
審査 関

特許庁  
1. 7. 17

